

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° d publication : **2 753 991**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **96 11856**

⑤1 Int Cl⁶ : C 22 C 1/04, C 25 B 11/04, H 01 M 4/38, B 22 F 9/04

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.09.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 03.04.98 Bulletin 98/14.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS ETABLISS
PUBLIC A CARACT SCIENT ET TECH — FR.

⑦2 Inventeur(s) : AYMARD LUC, LENAIN CYRIL et
SALVER DISMA FLORENCE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : SUEUR ET L HELGOUALCH.

⑤4 ALLIAGES INTERMETALLIQUES A STRUTURE HEXAGONALE, LEUR PREPARATION, LEUR UTILISATION
POUR L'ELABORATION D'ELECTRODES.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation d'al-
liages M'M₂ à structure hexagonale type CaCu₂, M' repré-
sant au moins un élément choisi parmi les terres rares,
M représentant au moins un élément choisi parmi les mé-
taux de transition, Al, B, Ge, Si, Mg et Ca, et les alliages
obtenus.

Le procédé de préparation consiste à broyer un mélange
de poudres ou de copeaux contenant l'élément (ou les élé-
ments M), et l'élément M' (ou les éléments M'), le broyage
étant effectué sans solvant et sans apport extérieur de cha-
leur, dans un broyeur à bille capable de travailler dans un
domaine énergétique compris entre 10⁻³ et 10 Joules par
choc.

L'hydruration des alliages fournit une matière active
d'électrode négative pour une batterie rechargeable dont la
matière active de l'électrode positive est Ni (OH)₂.

FR 2 753 991 - A1



c'est-à-dire sa pression d'équilibre doit se situer dans un domaine permettant la réversibilité de la réaction dans les conditions du cyclage d'une batterie (de 10^4 à 5.10^4 Pa environ). Ensuite, la quantité d'hydrogène que le matériau
5 peut stocker doit conférer au matériau des capacités massique et volumique compétitives. Enfin, le matériau doit être résistant vis-à-vis de la corrosion.

A cet égard, l'alliage LaNi_3 , qui forme un hydrure à la pression de 2.10^5 Pa et qui est sensible à la corrosion en
10 milieu alcalin ne peut être utilisé comme matériau d'électrode. Pour palier ces difficultés liées à la pression d'équilibre et à la corrosion, on a substitué partiellement le lanthane par d'autres terres rares et le nickel par d'autres métaux de transition. On a ainsi réussi à abaisser la
15 pression d'équilibre à des valeurs très inférieures à 10^5 Pa, tout en conservant de bonnes capacités, et à augmenter considérablement la résistance à la corrosion en milieu basique. Comme exemples de tels alliages intermétalliques formant des hydrures utilisables dans les batteries, on
20 connaît les alliages du type AB_5 à 8 éléments dans lesquels A représente La, Ce, Pr et Nd et B représente Ni, Al, Mn et Co.

Ces alliages présentent toutefois un inconvénient dans la mesure où leur synthèse est longue, et donc coûteuse. Cette synthèse s'effectue en plusieurs étapes. Dans une première
25 étape, il faut mélanger des poudres des constituants de l'alliage recherché, puis chauffer le mélange au-dessus du point de fusion (environ 1350°C). Parfois, il est nécessaire d'effectuer une deuxième fusion. Ensuite, il faut soumettre le mélange refondu à un recuit prolongé à 1100°C . Enfin, pour
30 obtenir un hydrure de l'alliage intermétallique sous forme pulvérulente, il est nécessaire de soumettre le lingot à des cycles d'insertion/désinsertion d'hydrogène en voie solide-gaz.

On a également proposé de préparer des alliages
35 intermétalliques par mécanosynthèse. Ainsi, H. Sakaguchi, et al., (Eur. J. Solid State Inorg. Chem., t. 33, 1996, 101-108) décrivent un procédé consistant à mélanger des poudres de lanthane et des poudres de nickel dans un rapport atomique

utilisation pour former la matière active d'une électrode négative d'une batterie rechargeable.

Le procédé selon l'invention est un procédé de préparation d'un alliage $M'M_s$ cristallisant dans la structure hexagonale type $CaCu_5$ (groupe spatial $P6/mmm$), M' représentant au moins un élément choisi parmi les terres rares, M représentant au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, Al, B, Si, Ge, Mg et Ca, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à broyer un mélange de poudres ou de copeaux contenant l'élément (ou les éléments M), et l'élément M' (ou les éléments M'), le broyage étant effectué sans solvant, et sans apport extérieur de chaleur dans un broyeur à billes capable de travailler dans un domaine énergétique compris entre 10^{-3} et 10 Joules par choc.

Lorsque le broyage est effectué sans apport extérieur de chaleur, on obtient un alliage cristallisé pour une durée du broyage restant inférieure à quelques heures, de préférence entre 2 et 40 h. Une augmentation de la durée de broyage favorise l'amorphisation de l'alliage obtenu.

Pour cristalliser un alliage obtenu sous forme amorphe, ou pour améliorer le caractère cristallisé d'un alliage mal cristallisé, on peut soumettre l'alliage amorphe ou mal cristallisé obtenu après le broyage à un recuit à une température inférieure à $1100^{\circ}C$, de préférence entre $300^{\circ}C$ et $800^{\circ}C$. La durée du recuit est comprise entre 30 minutes et quelques heures. De bons résultats peuvent être obtenus par exemple avec un recuit de 30 minutes à $400^{\circ}C$.

Une autre solution pour obtenir un alliage ayant une bonne structure cristalline consiste à effectuer la partie essentielle du broyage sans apport extérieur de chaleur, et à ensuite à effectuer la phase finale du broyage en chauffant le mélange réactionnel à une température inférieure à $500^{\circ}C$, de préférence entre 200 et $300^{\circ}C$. Un tel traitement peut être effectué par exemple en entourant la capsule dans laquelle est effectué le broyage d'un manchon chauffant relié à une alimentation électrique. Généralement, un chauffage pendant la dernière heure du broyage est suffisante.

broyeur à billes produit des chocs de la bille ou des billes sur la paroi, engendrant ainsi deux types de forces sur les particules : l'impact et la compression.

Un alliage intermétallique obtenu par le procédé de la présente invention a une structure cristallographique hexagonale type CaCu_5 (groupe spatial $P6/mmm$) et une composition chimique $M'M_5$, M' représentant au moins un élément choisi parmi les terres rares, M représentant au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, Al, B, Si, Ge, Mg et Ca. Il est caractérisé en ce que :

- le diamètre des particules est compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $400 \mu\text{m}$;
- le volume de maille est compris entre $86,68 \text{ \AA}^3$ et 97 \AA^3 ;
- la taille de cristallite est inférieure à $0,1 \mu\text{m}$.

Parmi ces alliages, on peut citer tout particulièrement ceux dans lesquels M' représente La et M représente Ni et au moins un élément choisi parmi Cu, Co, Mn et Al, ainsi que ceux dans lesquels M' représente La et au moins un élément choisi parmi Ce, Pr et Nd, et M représente Ni et au moins un élément choisi parmi Cu, Co, Mn et Al.

Les alliages intermétalliques $M'M_5$ de la présente invention peuvent être hydrurés par voie électrochimique et être utilisés comme matière active d'une électrode.

Le procédé d'hydruration est caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre dans une cellule électrochimique comprenant une électrode dont la matière active est l'alliage intermétallique $M'M_5$ selon l'invention, une contre-électrode constituée soit par un fil de platine, soit par un hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 , un électrolyte aqueux fortement basique, et éventuellement une électrode de référence, et en ce que l'on soumet la cellule à un courant d'intensité constante pendant une durée suffisante pour faire passer dans le circuit extérieur de la cellule électrochimique de l'électrode vers la contre-électrode une quantité d'électricité au moins égale à la quantité nécessaire pour insérer 6 ion H^+ par unité formulaire $M'M_5$ constituant la matière active de l'électrode.

Lorsque la cellule électrochimique possède une électrode de référence, l'évolution du potentiel de l'électrode ou de

durée du plateau de réoxydation de l'hydruire $M'M_5H_6$. Cette quantité d'électricité Q déterminée pour une cellule électrochimique donnée pour une masse m donnée d'un alliage $M'M_5$ donné sera ensuite utilisée pour hydrurer des lots
5 successifs de masse m dudit alliage dans ladite cellule.

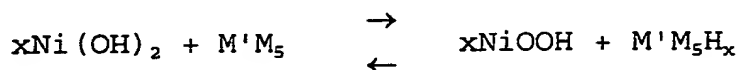
Dans la cellule utilisée pour l'hydruration de l'alliage $M'M_5$, l'électrode peut être constituée par un mélange de matière active $M'M_5$ et d'un liant, ce mélange étant compressé sur un collecteur, par exemple en nickel ou en acier
10 inoxydable. Mais il est particulièrement avantageux d'ajouter un matériau assurant la conduction électronique.

Le liant utilisé en association avec l'alliage $M'M_5$ est un liant organique électrochimiquement stable dans le domaine de potentiel dans lequel fonctionne la cellule, c'est-à-dire
15 entre 0 V et -0,95 V vs Hg/HgO, qui a une tenue à la température de cyclage (environ 50°C) et une bonne résistance au pH très basique de l'électrolyte, qui est généralement la potasse concentrée. A titre d'exemple, on peut citer les homopolymères et les copolymères de fluorure de vinylidène, les copolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène, les homopolymères et les copolymères de tétrafluoroéthylène, les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone, les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile, les homopolymères et les copolymères de méthacrylonitrile. Les copolymères
20 de tétrapolyfluoroéthylène sont particulièrement préférés.

Le matériau conférant des propriétés de conduction électronique peut être choisi parmi le graphite et les noirs de carbone. Le graphite est particulièrement préféré.

Dans le matériau composite constituant l'électrode
30 négative, les quantités respectives des constituants sont avantageusement choisies comme suit : 70 à 98 % en poids d'alliage intermétallique $M'M_5$, 1 à 20 % en poids de graphite, 1 à 10 % en poids de liant.

La présente invention permet ainsi de préparer d'une manière simple et rapide un hydruire intermétallique $M'M_5H_x$ sur
35 un substrat conducteur, l'ensemble hydruire + substrat formant une électrode directement dans la cellule électrochimique dans laquelle elle peut être utilisée.



Une batterie selon l'invention est fabriquée par le procédé de l'invention en utilisant une cellule électrochimique dans laquelle :

- 5 - l'électrode selon l'invention fonctionne comme électrode négative et est constituée par un alliage intermétallique hydruré $\text{M}'\text{M}_5\text{H}_x$ $0 \leq x \leq 6$ comme matière active, un matériau assurant la conductivité électronique et un liant ;
- la contre-électrode fonctionne comme une électrode
- 10 positive et contient $\text{Ni}(\text{OH})_2$ comme matière active ;
- l'électrolyte est une solution aqueuse fortement basique, par exemple une solution concentrée de KOH.

Après détermination préliminaire, comme indiqué précédemment, de la quantité totale Q d'électricité nécessaire pour insérer substantiellement 6 ions H^+ par unité

15 formulaire $\text{M}'\text{M}_5$, on fait passer la quantité d'électricité Q prédéterminée dans le circuit extérieur de la cellule de l'électrode vers la contre-électrode. Les ions H^+ s'insèrent dans l'alliage $\text{M}'\text{M}_5$ dont la composition tend vers $\text{M}'\text{M}_5\text{H}_6$. Ce

20 mécanisme correspond à une charge de la batterie. On obtient ainsi une batterie rechargeable dans laquelle l'électrode négative est un matériau composite ayant comme matière active l'alliage hydruré $\text{M}'\text{M}_5\text{H}_x$ et l'électrode positive est $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Les exemples 1 à 3 illustrent la préparation de

25 différents alliages intermétalliques $\text{M}'\text{M}_5$ selon le procédé de l'invention.

Pour tous les exemples, on a utilisé un broyeur vibratoire à trois dimensions SPEX 8000 comprenant une capsule de broyage en acier inoxydable de grande dureté, qui

30 est munie d'un joint Viton® stable jusqu'à 230°C, qui a un volume de 12,5 ml et qui contient une bille du même acier inoxydable de 7 g.

Les matériaux de départ ont été dégazés sous vide poussé, puis introduits dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Les lingots ont été limés afin d'obtenir de

35 fins copeaux et d'éliminer les oxydes de surface. Pour chaque

diffraction en fonction de la durée du broyage est montré sur la figure 2, lors de la préparation d'un alliage LaNi_4Mn . Sur cette figure, les courbes (a), (b), (c) et (d) correspondent respectivement à des échantillons obtenus après 2 h, 5 h, 9 h et 40 h de broyage. On constate qu'il y a transformation des réactifs en un produit cristallisé, puis en un produit amorphe pour les grandes durées de broyage. L'intensité des pics de la phase correspondant à la structure hexagonale du type CaCu_5 , désignée ci-après par phase AB_5 , croît au détriment de l'intensité des pics des réactifs. La phase AB_5 se forme progressivement tout au long du processus de broyage. Après 8 heures de broyage, les pics très larges de l'alliage masquent les pics des réactifs.

La figure 3 représente le diagramme de diffraction de l'alliage cristallisé obtenu après 10 h de broyage comprenant un chauffage pendant la dernière heure. Tant que la figure 2 que sur la figure 3, seules sont visibles les raies de La et de Ni, la quantité de Mn étant trop faible pour être détectable. La présence de Mn dans le produit final est toutefois confirmée par l'analyse chimique élémentaire et pas la valeur des paramètres de maille.

Des diagrammes et une évolution similaires sont obtenus pour les alliages LaNi_4Al , LaNi_4Co et LaNi_4Cu .

Exemple 2

On a préparé un alliage à 5 éléments ayant la composition $\text{LaNi}_{3,6}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,2}$ avec un matériel identique à celui de l'exemple 1 et dans les mêmes conditions, en utilisant comme produits de départ une poudre de nickel et une poudre de cobalt ayant respectivement un diamètre de particules de 0,1 μm et de 5 μm , préparées par le procédé polyol, des copeaux d'un alliage Al_3Mn obtenus par limage d'un lingot et des copeaux de lanthane obtenus par limage d'un lingot.

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage obtenu après 10 heures de broyage est représenté sur la figure 4 et montre les raies caractéristiques de LaNi_5 .

Broyage + recuit	400°C	110	130
Broyage + recuit	600°C	370	390
Broyage chauffant	250°C	105	125

La morphologie des alliages obtenus a été observée par microscopie électronique et comparée avec celle d'un alliage de même composition obtenu par le procédé de fusion de l'art antérieur.

5 Dans un alliage obtenu par fusion, la forme des particules est irrégulière et leurs dimensions se situent entre 20 et 80 μm .

Dans l'échantillon obtenu après 10 heures de broyage sans apport extérieur de chaleur, la répartition des tailles
10 de particule est homogène, mais les particules sont plus petites (2 à 5 μm).

L'échantillon préparé par un broyage incluant une étape finale de chauffage à 250°C contient deux populations de particules, c'est-à-dire des agglomérats ayant une dimension
15 entre 20 et 60 μm constitués de grains élémentaires ayant une dimension de l'ordre de 5 μm , et des particules plus grosses, similaires à celles de l'alliage obtenu par fusion.

L'échantillon obtenu par broyage suivi d'un recuit à 600°C est constitué par des agglomérats de 40. à 100 μm ,
20 résultant du frittage des grains de plus faible taille.

Exemple 4

Hydruration électrochimique des alliages intermétalliques obtenus par broyage réactif

On a hydruré plusieurs échantillons d'alliages intermé-
25 talliques $\text{M}'\text{M}_5$ selon l'invention dans une cellule à trois électrodes telle que représentée sur la figure 7. La cellule comprend un corps 1 constitué par un bloc de Plexiglass®, un tube de verre rodé 2, adapté au diamètre interne du corps de la cellule, une électrode de référence 3, une électrode
30 positive 4, une électrode négative 5, un séparateur 6, un collecteur de courant en nickel 7. L'électrode négative 5, (constituée par un mélange de poudre de l'alliage intermétallique $\text{M}'\text{M}_5$ que l'on veut hydrurer et de poudre de

électrochimique élaborée initialement avec une électrode négative contenant l'alliage intermétallique polysubstitué doit donc être utilisée dans un domaine de potentiel inférieur à 0,4 V, de préférence inférieur à 0,5 V par rapport à l'électrode de référence. La courbe de décharge de la cellule électrochimique a permis de sommer la quantité d'électricité fournie lors de la désinsertion de l'hydrure et de calculer la capacité de l'électrode alliage/hydrure d'alliage exprimée en nombre d'atomes d'hydrogène désinséré par unité formulaire $M'M_5$.

On a soumis d'autres échantillons d'alliages $La_{0,67}Ce_{0,16}Pr_{0,1}Nd_{0,07}Ni_{3,6}Al_{0,9}Mn_{0,3}Co_{0,2}$ obtenus par broyage à divers traitements thermiques et on les a utilisés comme matière active de l'électrode négative dans une cellule électrochimique analogue à celle décrite ci-dessus. Chaque cellule a été soumise à des cycles décharge-charge et sa capacité a été déterminée. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2 ci-dessous. La capacité est exprimée en nombre d'atomes d'hydrogène insérés par unité formulaire d'alliage $(H/M'M_5)$ et en mA.h/g.

TABLEAU 2

Mode de préparation de l'alliage	Capacité (H/ $M'M_5$)	Capacité (mA.h/g)
10 h de broyage	1,6	107
10 h de broyage + recuit de 1 h à 600°C	2,6	174
10 h de broyage + chauffage in situ à 250°C	2,5	167

Exemple 5

L'alliage correspondant à la composition chimique $La_{0,67}Ce_{0,16}Pr_{0,1}Nd_{0,07}Ni_{3,6}Al_{0,9}Mn_{0,3}Co_{0,2}$ a été hydruré selon le mode opératoire de l'exemple 4. Ensuite, la cellule électrochimique dans laquelle l'alliage hydruré constituait la matière active de l'électrode négative a été soumise à une

REVENDEICATIONS

1. Alliage intermétallique ayant une structure cristallographique hexagonale type CaCu_5 (groupe spatial $P6/mmm$) et une composition chimique $M'M_5$, M' représentant au moins un élément choisi parmi les terres rares, M 5 représentant au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, Al, B, Ge, Si, Mg et Ca, caractérisé en ce que :
- le diamètre des particules est compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $400 \mu\text{m}$;
 - le volume de maille est compris entre $86,68 \text{ \AA}^3$ et 97 \AA^3 ;
 - 10 - la taille de cristallite est inférieure à $0,1 \mu\text{m}$.
2. Alliage intermétallique selon la revendication 1, caractérisé en ce que M' représente La et M représente Ni et au moins un élément choisi parmi Cu, Co, Mn et Al.
3. Alliage intermétallique selon la revendication 1, 15 caractérisé en ce que M' représente La et au moins un élément choisi parmi Ce, Pr et Nd, et M représente Ni et au moins un élément choisi parmi Cu, Co, Mn et Al.
4. Procédé de préparation d'un alliage $M'M_5$ selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il 20 consiste à broyer un mélange de poudres ou de copeaux contenant l'élément (ou les éléments M), et l'élément M' (ou les éléments M'), le broyage étant effectué sans solvant et sans apport extérieur de chaleur, dans un broyeur à bille capable de travailler dans un domaine énergétique compris 25 entre 10^{-3} et 10 Joules par choc.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le broyage est effectuée pendant une durée comprise entre 2 et 40 heures.
6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce 30 que l'alliage obtenu après le broyage est soumis à un recuit à une température inférieure à 1100°C .
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le recuit est effectué à une température entre 300°C et 800°C .

pour faire passer dans le circuit extérieur de la cellule électrochimique de l'électrode vers la contre-électrode une quantité d'électricité au moins égale à la quantité nécessaire pour insérer 6 ion H^+ par unité formulaire $M'M_5$ 5 constituant la matière active de l'électrode.

17. Hydrure métallique obtenu par un procédé selon la revendication 16.

18. Hydrure métallique selon la revendication 17, caractérisé en ce que sa composition chimique répond à la 10 formule $M'M_5H_x$, dans laquelle M' représente au moins un élément choisi parmi les terres rares, M représente au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, Al, B, Ge, Si, Mg et Ca, et $0 \leq x \leq 6$.

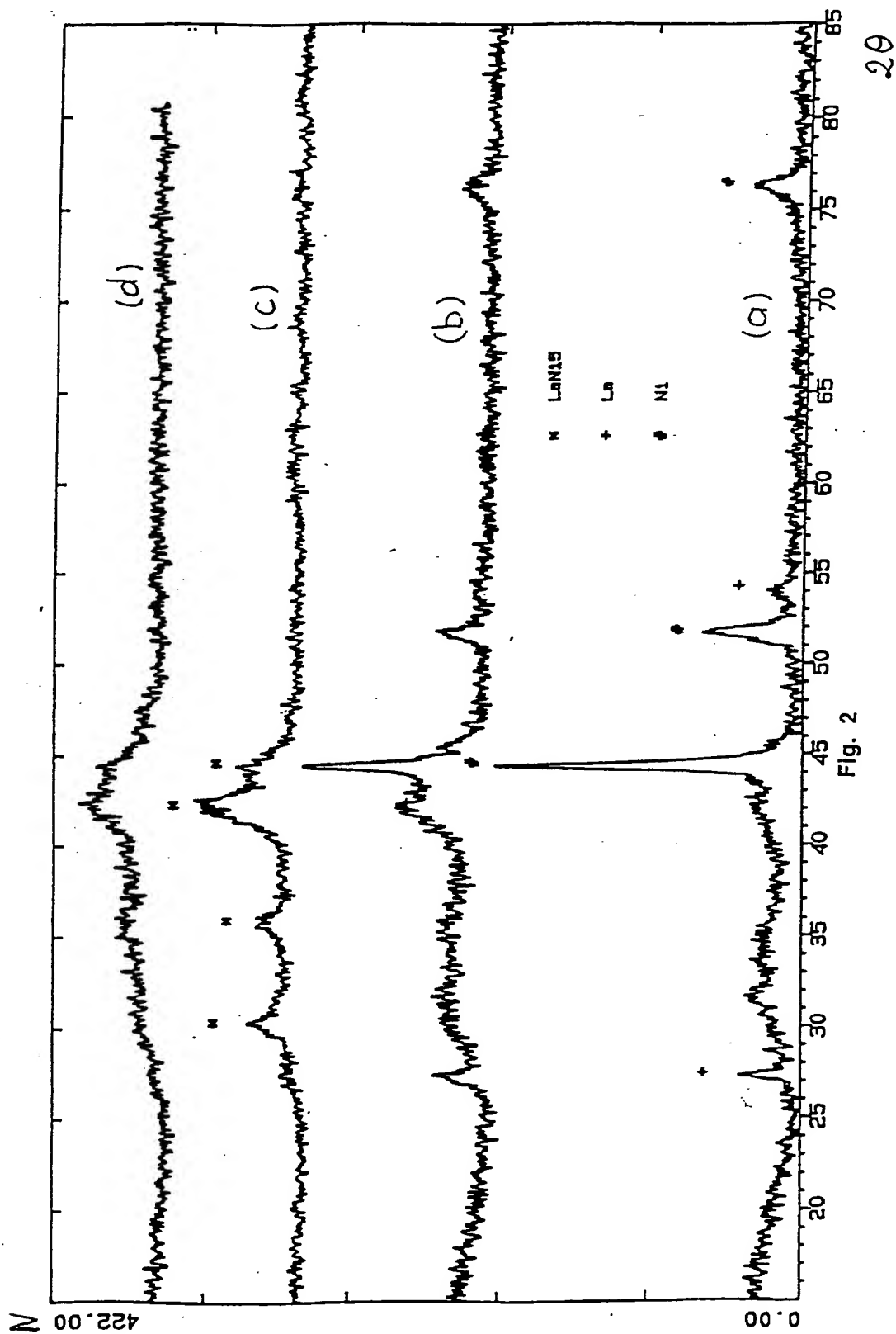
19. Electrode comprenant comme matière active un 15 hydrure $M'M_5H_x$ selon l'une des revendications 17 ou 18.

20. Electrode selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle contient un matériau assurant la conductivité électronique et un liant.

21. Electrode selon la revendication 20, caractérisée 20 en ce qu'elle contient de 70 à 98 % en poids d'hydrure $M'M_5H_x$, de 1 à 20 % de graphite et de 1 à 20 % de liant.

22. Batterie rechargeable comprenant une électrode positive et une électrode négative, caractérisée en ce que l'électrode négative est une électrode selon l'une des 25 revendications 19 à 21.

23. Batterie selon la revendication 22, caractérisée en ce que la matière active de l'électrode positive est $Ni(OH)_2$.



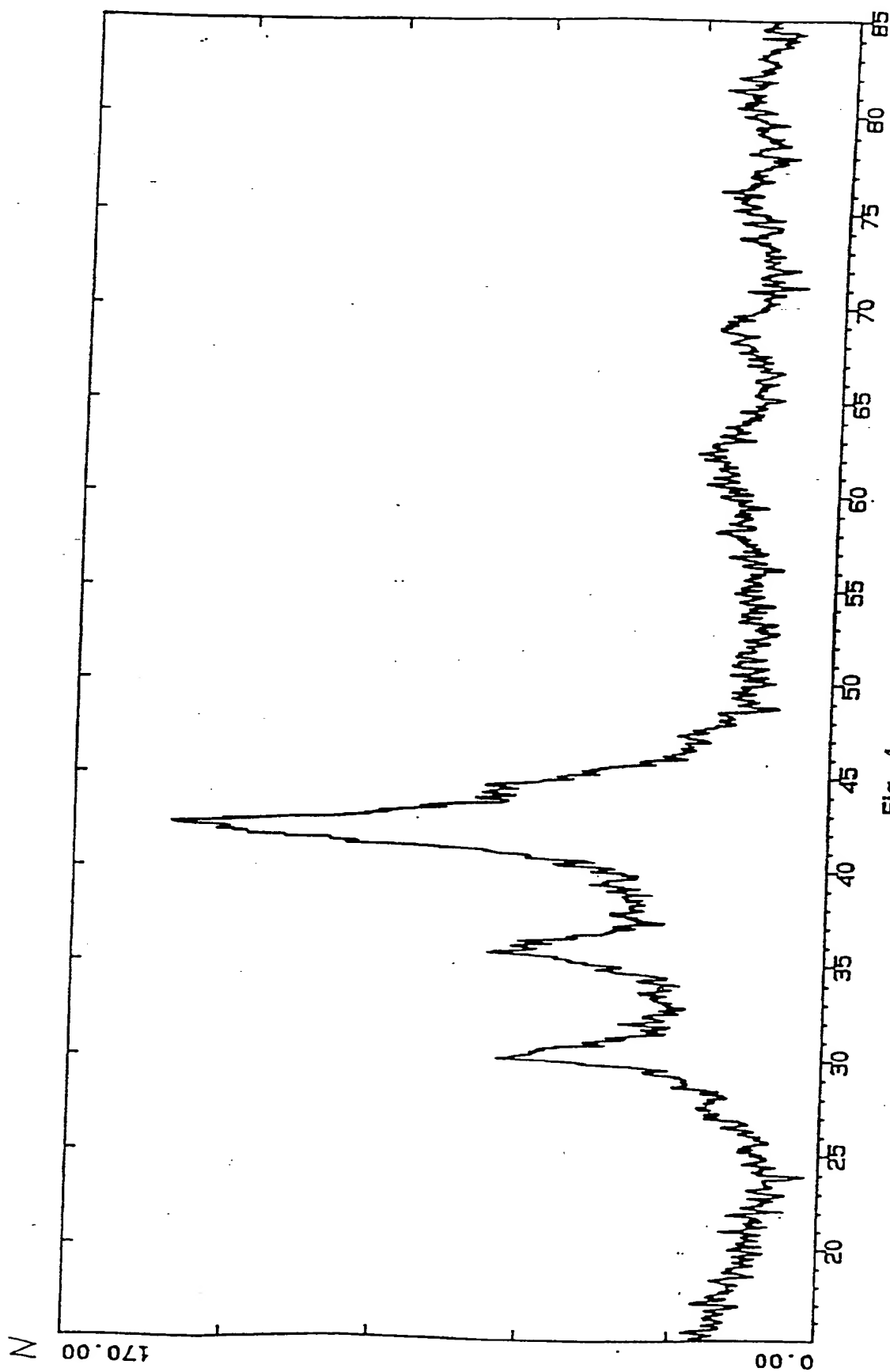
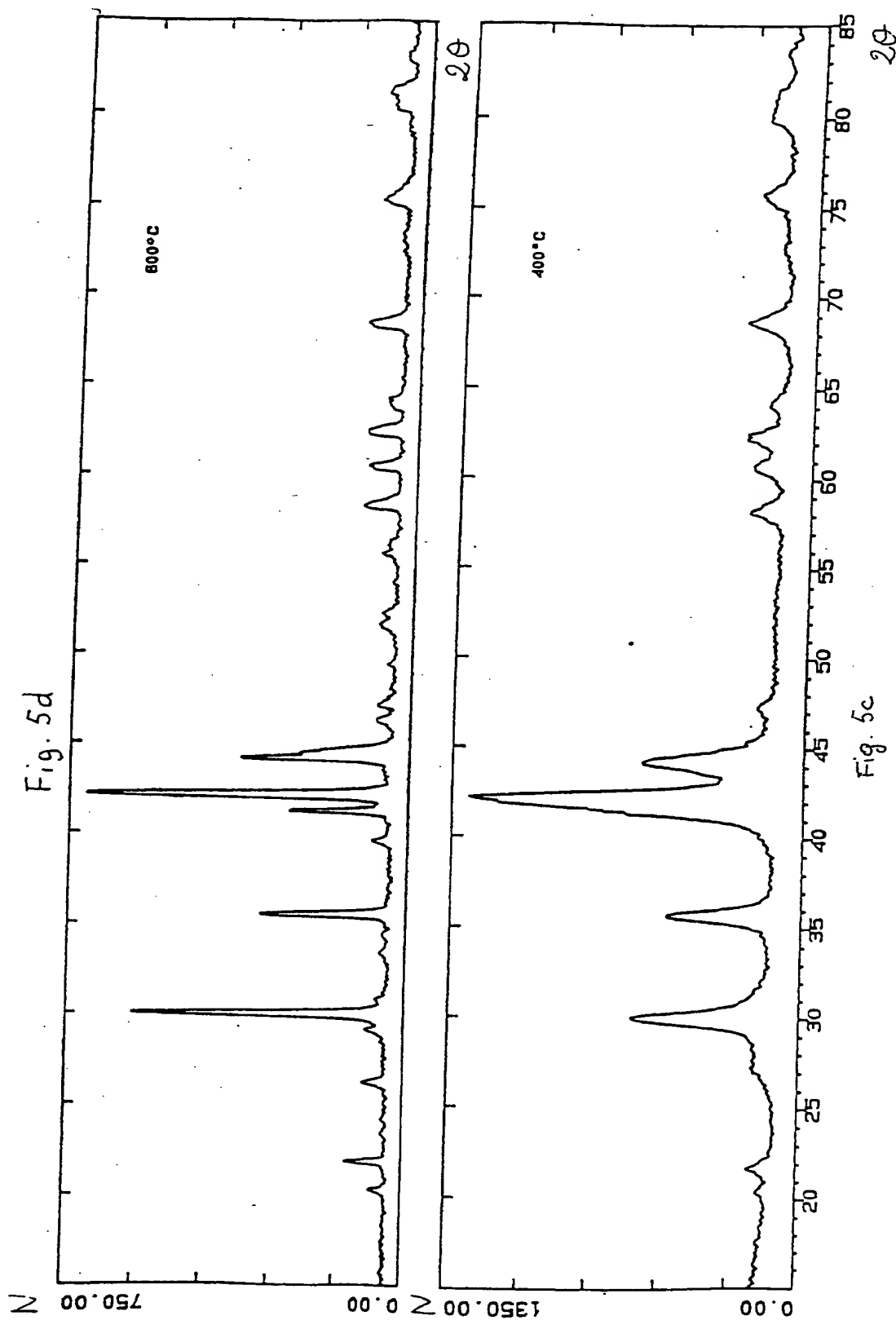


Fig. 4

20

6/8



8/8

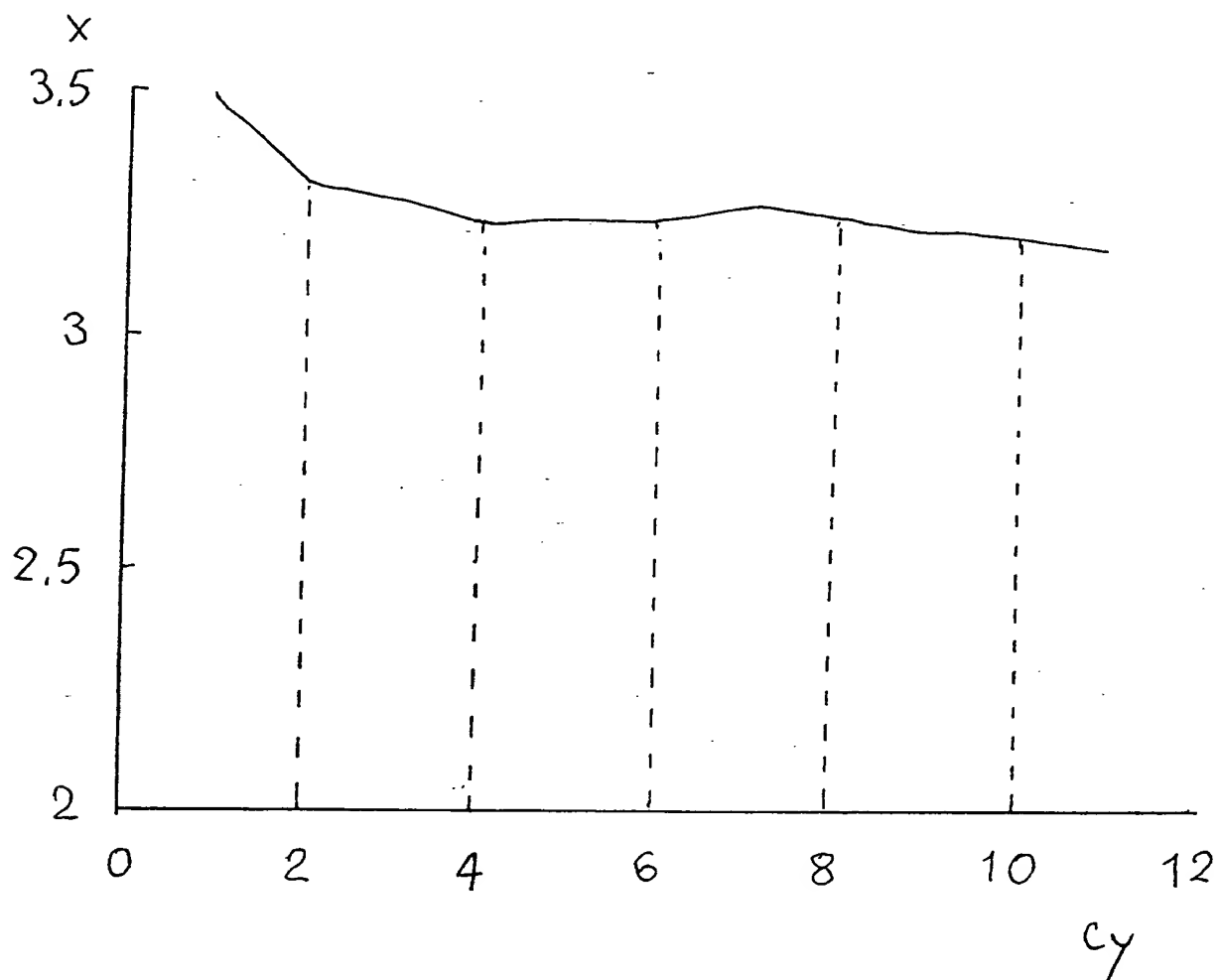


fig. 8